

PL-9184

3/6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26798

(P 2 0 0 0 - 2 6 7 9 8 A)

(43) 公開日 平成12年 1 月 25 日 (2000.1.25)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テコード (参考)
C09D175/06		C09D175/06	4D075
B05D 7/04		B05D 7/04	4F006
C09J 5/02		C09J 5/02	4J038
// C08J 7/04	CFF	C08J 7/04	CFF E 4J040

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全12頁)

(21) 出願番号 特願平10-194248

(22) 出願日 平成10年 7 月 9 日 (1998.7.9)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下 3 丁目35番58号

(72) 発明者 北田 満

大阪府大阪市鶴見区横堤 1 - 11 - 104

(72) 発明者 玉木 淑文

大阪府富田林市藤沢台 2 - 2 379

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プライマーコート剤

(57) 【要約】

【課題】 各種プラスチックフィルム表面に易接着性を付与し、且つ耐湿熱性・耐ボイルレトルト性に優れるプライマーコート剤を提供する。

【解決手段】 23℃において、抗張力が200kgf/cm<sup>2</sup>以上、破断伸度が200%以上の皮膜物性を有し、且つ80℃において、抗張力が30kgf/cm<sup>2</sup>以上、破断伸度が300%以上の皮膜物性を有し、酸成分として芳香族ジカルボン酸と脂肪（環）族ジカルボン酸とが特定割合含有し、ペンダントカルボキシル基を0.5～6重量%含有するポリウレタン樹脂を含むプライマーコート剤に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】23℃において抗張力が200kgf/cm<sup>2</sup>以上、破断伸度が200%以上の皮膜物性を有し、且つ80℃において抗張力が30kgf/cm<sup>2</sup>以上、破断伸度が300%以上の皮膜物性を有する樹脂を含んでなるプライマーコート剤。

【請求項2】樹脂が、ポリウレタン樹脂を含有する樹脂である請求項1記載のプライマーコート剤。

【請求項3】ポリウレタン樹脂が、(A)芳香族ジカルボン酸/脂肪(環)族ジカルボン酸=40/60~100/0(モル比)からなる酸成分(A-1)とグリコール成分(A-2)より構成される平均分子量600~6,000のポリエステルポリオールと、(B)ポリイソシアネート化合物と(C)必要に応じて鎖伸長剤とから得られる高分子量体であって、且つ該高分子量体中に芳香族化合物及び脂環族化合物を35~65重量%、及びペンダントカルボキシル基を0.5~6重量%含み、該カルボキシル基がアンモニアもしくは有機アミンで中和された水性ポリエステルポリウレタン樹脂を含有する請求項2記載のプライマーコート剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は特にポリエステルフィルムとポリアミドフィルムの様な高分子プラスチックフィルムの表面を易接着性に改質する為に使用するプライマーコート剤に関するものである。更に詳しくは、プライマー層の上に被覆される各種被着体との接着性に優れ、かつ耐湿熱(耐ボイル・レトルト)性、耐水性、耐ブロッキング性、耐溶剤性に優れた特定の水性ポリエステルポリウレタン樹脂を含有するプライマーコート剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】二軸延伸ポリエステルフィルム、就中、ポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、PETフィルムと略記する。)は電気絶縁性、透明性、寸法安定性及び強靱性等に優れることから、絶縁材料、製図、写真用フィルム、磁気テープ、メタル蒸着フィルム或いは各種包装材料等の幅広い分野で利用されている。また、二軸延伸ポリアミドフィルムは強靱性、耐ピンホール性、耐屈曲性及び耐熱性に優れているため各種包装材料等の分野で使用されている。

【0003】しかしながら、これらの二軸延伸したフィルムはその表面が高度に配向されている為表面の活性に乏しく、かかるフィルム上に被覆される印刷インキ、磁性塗料、金属蒸着層との接着性が悪いという欠点を有している。

【0004】そこで、かかるプラスチックフィルムの表面に被覆層を設ける場合、両者の接着を強靱にするためにフィルム表面にコロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、或いは火焰処理を施して該表面を活性化し

た後、被覆層を設ける手段が一般的に良く適用されている。しかし、これらの手法により接着性の向上は認められるものの、その活性は経時的に低下する。従ってこれらフィルム表面の活性化手段は必ずしも満足すべきものではない。

【0005】またフィルム表面の受容性を高める他の方法として、種々の薬剤により表面を膨潤或いは溶解させるエッチング方法が提案されている。これはフィルム表面近傍の結晶配向を分解、溶解すると同時に凝集性を低下せしめて被覆層との接着性を高めようとするものであり、その効果は最も確実で被覆層との接着性は強固となる。しかし、ここで用いられる薬剤には有害なものもあり、また取り扱い上危険を伴う問題がある。

【0006】この方法に類似する手段として、予め基材上にプライマー層(下塗り層)を設け、基材とは異質の表面層を薄く形成する手法がある。従来技術としては有機溶剤に溶解せしめた組成物をプラスチックフィルムの表層に塗工する方法が一般的であったが、安全及び衛生上から最近では水系のプライマーコート剤の開発が盛んに行われている。

【0007】プライマーコーティング用の水系加工剤としては、従来主に水性ポリウレタン樹脂あるいは水性ポリエステル樹脂が検討されてきた。例えば①易接着性ポリエステルフィルム(水性ポリウレタン樹脂の塗布、特公昭57-26236号公報)、②被覆ポリエステルフィルムおよびそれを用いた蒸着フィルム(脂肪族ジカルボン酸を用いたポリエステルを含有し、Tgが40℃以下の水性ポリウレタン樹脂、特公平2-50838号公報)、③プライマーコート剤(芳香族ジカルボン酸を用いたポリエステルを含有する水性ポリウレタン樹脂、特公平6-80121号公報)、④金属蒸着ポリエステルフィルム(水溶性又は水分散性ポリウレタン及び/又は水溶性又は水分散性ポリエステルとエポキシ樹脂とを含有し、塗布層の水接触角が60℃以上の金属蒸着ポリエステルフィルム、特公平7-81179号公報)等が挙げられる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記①及び②においては、一般に脂肪族ポリエステルポリオールを主成分としている為に、各種被着体との接着性は良好であるが、ポリエステルフィルムとりわけPETフィルムに対する密着性が充分でなく、従って結晶配向が完了する前のポリエステルフィルムに塗布した後、延伸処理することが必要であり、またかかる処理を行っても十分な接着性が得られていないのが現状である。また、かかるポリウレタン樹脂は弾性に富んだ柔軟な被膜を形成する為、ブロッキングし易いという欠点もある。

【0009】上記③においては、芳香族ポリエステルポリオールを主成分とすることにより、ポリエステルフィルムとの密着性に優れ、且つ各種被着体との接着性、

耐ブロッキング性、及び耐水性に優れる水性プライマーコート剤を得ることができたが、高温高温条件下において各種被接着体と十分な接着性（耐ボイル・レトルト性）を満足することができないという問題がある。

【0010】上記④においては、金属との接着性に優れるもののインキ及び接着剤等に対する易接着性、特に耐湿熱性を満足するものではない。本発明は、プライマー層の上に被覆される各種被着体との接着性に優れ、かつ耐湿熱（耐ボイル・レトルト）性、耐水性、耐ブロッキング性、耐溶剤性に優れたプライマーコート剤を提供す

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような現状に鑑み、上記課題に関して鋭意研究した結果、特定の温度において特定の抗張力及び破断伸度を有する樹脂、特定のポリエステルポリウレタン樹脂を含むプラスチックフィルム用プライマーコート剤が上記課題を満足

しうることを見だし、本発明に到達したものである。

【0012】すなわち、【I】本発明は、23℃において抗張力が200kgf/cm<sup>2</sup>以上、破断伸度が200%以上の皮膜物性を有し、且つ80℃において抗張力が30kgf/cm<sup>2</sup>以上、破断伸度が300%以上の皮膜物性を有する樹脂を含んでなるプライマーコート剤を提供するものであり、また【II】本発明は、樹脂が、ポリウレタン樹脂を含有する樹脂である上記【I】記載のプライマーコート剤を提供するものであり、さらに【III】本発明は、ポリウレタン樹脂が、（A）芳香族ジカルボン酸／脂肪（環）族ジカルボン酸＝40／60～100／0（モル比）からなる酸成分（A-1）とグリコール成分（A-2）より構成される平均分子量600～6000のポリエステルポリオールと、（B）ポリイソシアネート化合物と（C）必要に応じて鎖伸長剤とから得られる高分子量体であって、且つ該高分子量体中に芳香族化合物及び脂環族化合物を35～65重量%、及びペンダントカルボキシル基を0.5～6重量%含み、該カルボキシル基がアンモニアもしくは有機アミンで中和された水性ポリエステルポリウレタン樹脂を含有する上記【III】記載のプライマーコート剤を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のプライマーコート剤は、耐湿熱性（耐ボイル・レトルト性）の点から、皮膜物性として、23℃において、抗張力が200kgf/cm<sup>2</sup>以上破断伸度が200%以上の皮膜物性を有し、且つ80℃において、抗張力が30kgf/cm<sup>2</sup>以上破断伸度が300%以上の皮膜物性を有する樹脂を含有していることが必要である。

【0014】樹脂の23℃における皮膜物性において、抗張力は300kgf/cm<sup>2</sup>以上であることが好ましく、且つ破断伸度は300%以上が好ましい。抗張力が

200kgf/cm<sup>2</sup>未満の場合、被着体への密着性及び耐衝撃性は向上するが、皮膜の凝集力が低下し耐ブロッキング性が悪くなるため適さない。又、伸度が200%未満の場合、皮膜の凝集力は向上するが、皮膜の可撓性、及び耐衝撃性が低下するため適さない。

【0015】又、樹脂の80℃における皮膜物性において、抗張力は50kgf/cm<sup>2</sup>以上であることが好ましく、且つ破断伸度は400%以上が好ましい。抗張力が30kgf/cm<sup>2</sup>未満の場合、皮膜の凝集エネルギーが低くなり、ボイル（あるいはレトルト）処理後のプラスチックフィルム、及び被着体に対する接着強度が著しく低下するため適さない。又、破断伸度が300%未満の場合、高温・高温下では皮膜の可撓性が低下し、様々な応力に対する緩和性が著しく低下するため基材及び被着体の熱膨張（収縮）に追従できない為、界面での接着力が不十分になり本発明の耐ボイル・レトルト性の効果は得られない。

【0016】本発明のプライマーコート剤用樹脂としては、その種類を問わないが、ポリウレタン樹脂が好ましく、その形態としては溶剤系、水性（水分散型を含む）何れでも構わないが、作業環境、引火性等の点から、特に水性ポリエステルポリウレタン樹脂がより好ましい。

【0017】この水性ポリエステルポリウレタン樹脂の製造に使用されるポリエステルポリオール（A）は、酸成分、ポリオール成分の種類、使用量等を問わないが、得られるポリウレタン樹脂のプラスチックフィルムに対する優れた接着性、耐溶剤性、耐水性、耐ブロッキング性の点、更にこれらの性質と耐湿熱性（耐ボイル・レトルト性）とのバランスをとるために、その酸成分（A-1）が芳香族ジカルボン酸／脂肪（環）族ジカルボン酸＝40／60～100／0（モル比）から成る芳香族系ポリエステルポリオールであることが好ましい。酸成分（A-1）中の芳香族ジカルボン酸が40モル%未満の場合、皮膜の耐溶剤性、耐水性並びに耐ブロッキング性が著しく低下するため好ましくない。

【0018】該芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ピフェニルジカルボン酸、1,2-ビス（フェノキシ）エタン-P, P'-ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びそれらの酸無水物あるいはエステル形成性誘導体、p-ヒドロキシ安息香酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸及びそれらのエステル形成性誘導体、及び5-スルホイソフタル酸等のスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸及びそれらのエステル形成性誘導体もしくはその金属塩が挙げられる。また、該脂肪（環）族ジカルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等の脂環族

ジカルボン酸及びそれらの無水物あるいはエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの酸からは、カルボキシル基は供給されない。

【0019】グリコール成分(A-2)は、水酸基を2個有する化合物であり、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂環族ジオール、ビスフェノールA、ハイドロキノン、ビスヒドロキシエトキシベンゼン及びそれらのアルキレンオキシド付加体等のジオールが挙げられる。

【0020】本発明のポリエステルポリウレタン樹脂に用いられるポリエステルポリオールは、芳香族ジカルボン酸/脂肪(環)族ジカルボン酸=40/60~100/0(モル比)から成る共重合ポリエステルポリオールにのみ限定されることなく、上記モル比の芳香族ポリエステルポリオール及び脂肪(環)族ポリエステルポリオールの混合物であっても構わない。あるいは芳香族ジカルボン酸を主成分とするポリエステルポリオールにε-カプロラクトン、γ-バレロラクトン等のラクトン類を更に付加重合させたポリエステルポリオールであっても構わない。

【0021】該ポリエステルポリウレタン樹脂に用いるポリエステルポリオール(A)は通常線状ポリマーであることが望ましいが、得られる水性ポリエステルポリウレタン樹脂の水分散性を損なわない範囲において、分岐状ポリマーであっても構わない。分岐状ポリマーを製造する際に使用する多官能成分としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロヘキサントリカルボン酸等のポリカルボン酸及びそれらの無水物あるいはエステル形成性誘導体;グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオールが挙げられる。

【0022】該ポリエステルポリオール(A)の平均分子量は、600~6,000であることが好ましい。分子量が600未満の場合、得られるポリエステルポリウレタン樹脂はイソシアネート含有量が多くなり過ぎるため、皮膜の可撓性が低下して脆くなると同時に基材に対する密着性が著しく低下し、又分子量が6,000を越える場合、得られる水性ポリエステルポリウレタン樹脂の水分散性並びに経時安定性が悪くなるため好ましくない。分子量は1,000~3,000がより好ましい。

【0023】該ポリエステルポリウレタン樹脂を製造する際に使用されるポリイソシアネート化合物(B)としては、例えば 2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0024】又、該ポリエステルポリウレタン樹脂を製造する際、必要に応じて用いられる鎖伸長剤(C)としては、ペンダントカルボキシル基含有ジオール類や例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ハイドロキノン等のグリコール類、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等のポリオール類、あるいはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ピペラジン、イソホロンジアミン、ジアミノシクロヘキシルメタン等のジアミン類、ジエチレントリアミン等のポリアミン、及びヒドラジン、ヒドラジン誘導体等が挙げられる。

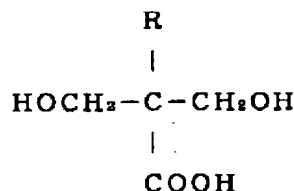
【0025】該ポリエステルポリウレタン樹脂中に含まれる「芳香族化合物及び脂環族化合物」とは、①ポリエステル中の、フェニル基、ビフェニル基、ナフタレン基、シクロヘキシル基等の芳香環、あるいは脂環を含有するポリカルボン酸、ポリオール、ポリエステルポリウ

レタン樹脂中の芳香族ポリイソシアネート、あるいは脂環族ポリイソシアネート、ポリエステルポリウレタン樹脂中の芳香環もしくは脂環構造を持つ鎖伸長剤をいう。

【0026】該芳香族化合物及び脂環族化合物が65重量%を越える場合、皮膜の可撓性及び密着性が低下し、35重量%未満の場合は皮膜の凝集エネルギーが低下し、高温での接着強度が低下するため実用に供し得ない。

【0027】また、該ポリエステルポリウレタン樹脂は、樹脂中に0.5～6重量%のペンダントカルボキシル基を有することを特徴とする。樹脂中にペンダントカルボキシル基を導入する方法としては、従来公知のいかなる方法でも良いが、好ましくは、例えば①下記一般式【0028】

【化1】



【式中、Rは1～3個の炭素原子を有するアルキル基を示す】で表される化合物を、ポリエステルを合成する際にグリコール成分として共重合して得られるペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを使用する方法、②上記一般式を開始剤としてε-カプロラクトン、あるいはγ-バレロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを使用する方法、あるいは③鎖伸長剤として、上記一般式で表わされるペンダントカルボキシル基含有鎖伸長剤を用いる方法等が挙げられる。

【0029】上記一般式で表される化合物としては、例えば2,2'-ジメチロールプロピオン酸、2,2'-ジメチロールブタン酸、2,2'-ジメチロール酪酸、2,2'-ジメチロール吉草酸等が挙げられる。

【0030】又、上記以外のペンダントカルボキシル基の導入方法としては、2個のカルボキシル基含有芳香族ジアミンを鎖伸長剤として使用する方法（特公昭52-3438号公報）、ポリヒドロキシル化合物とジカルボン酸無水物とからの半エステルを鎖伸長剤として使用する方法（特開昭57-165420号公報）、イソシアネート末端プレポリマーに過剰のポリアルキレンポリアミンを反応させてポリウレタンウレアポリアミンとした後、無水トリメリット酸を付加させる方法（特公昭53-7479号公報）、多価アルコールと多価塩基酸から高酸価のポリエステル中間体を合成し、ヒドロキシル基の当量以下のポリイソシアネートと反応させる方法（特公昭52-40677号公報）等の方法が挙げられる。

【0031】上記一般式で表される化合物は、安定な水性ポリエステルポリウレタン樹脂を得ると同時に、乾燥

後の皮膜に優れた耐水性並びにプライマー層上に被覆される各種被着体に対する優れた接着性を付与するために重要な因子であり、得られるポリエステルポリウレタン中のペンダントカルボキシル基の含有量がポリエステルポリウレタン樹脂に対して固形分比で0.5～6重量%の範囲に入るような量をもって反応させることが必要である。

【0032】該ペンダントカルボキシル基の含有量が0.5重量%未満の場合、皮膜の耐水、耐湿熱性は著しく向上するが、得られる水性ポリエステルポリウレタン樹脂の安定性並びに各種被着体に対する接着性が低下するため不適当である。逆に6重量%を越えると各種被着体に対する接着性は向上するが、皮膜の耐水、取り分け耐湿熱性が著しく低下するため、ボイル処理やレトルト殺菌等の加工を行った場合、被着体との接着強度の低下が著しく不適当である。

【0033】本発明の水性ポリエステルポリウレタン樹脂は、従来公知のいかなる方法によっても製造が可能であり、例えばイソシアネートに対して不活性で且つ親水性の有機溶剤に上記一般式のカルボキシル基含有化合物を使用して得られるポリエステルポリオール（A）、必要に応じて鎖伸長剤（C）と、ポリイソシアネート化合物（B）と反応させるか、あるいは特定のポリエステルポリオール（A）と、上記一般式のカルボキシル基含有化合物、あるいは上記一般式のカルボキシル基含有化合物にラクトン類を付加して得られるペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオール、及び必要に応じて鎖伸長剤（C）と反応させウレタン化した後、アンモニアもしくは有機アミンで中和して水性化（必要に応じて脱溶剤して）させることにより製造される。又、上記ポリイソシアネート化合物（B）との反応の際、イソシアネート基の当量を活性水素原子に対して過剰にすることによりペンダントカルボキシル基含有イソシアネート末端プレポリマーとした後、水中で鎖伸長させると同時に中和して水性化させることによっても製造することができ、あるいは該カルボキシル基を塩基で中和して水性化した後、鎖伸長させることによっても得られる。但し、ここで水性化とは、樹脂を水中に安定に溶解もしくは分散させることをいう。

【0034】又、上記ウレタン化反応において、ゲル化を防止するためにメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；エチレングリコール、1,3-ブタンジオール等のグリコール類等の反応停止剤を使用することもできる。

【0035】かくして得られるポリエステルポリウレタン樹脂の分子量は特に制限はないが、8,000～200,000が好ましい。より好ましくは10,000～150,000である。

【0036】本発明の水性ポリエステルポリウレタン樹脂中に含有されるペンダントカルボキシル基を中和する

塩基としては、例えばアンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等の有機アミンが挙げられる。上記塩基は、乾燥後の皮膜の耐湿熱性を向上させるため、水溶性で且つ熱によって容易に解離する揮発性の高いものが好ましく、これらのうち、特にアンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。

【0037】上記のようにして得られるプライマーコート剤は、プラスチックフィルムに塗布して得られる塗膜表面が水の接触角で $60^\circ$ 以上、且つホルムアミドの接触角で $50^\circ$ 以上になることが好ましい。水での接触角が $60^\circ$ 未満の場合、プライマー処理されたフィルムの表面の親水性が高くなるため耐水性が劣化する。また、ホルムアミドでの接触角が $50^\circ$ 未満の場合、塗膜表面上に被覆される各種被着体との接着力が低下するため好ましくない。

【0038】本発明のポリエステルポリウレタン樹脂は、耐湿熱性(耐ボイル・レトルト性)を得るためにプライマーコート剤中に30重量%以上(固形分比)含まれることが好ましく、より好ましくは50重量%以上(固形分比)含有することが望ましい。

【0039】プライマーコート剤中に、該ポリエステルポリウレタン樹脂以外に、水性アクリル樹脂、水性ポリエステル樹脂、SBRラテックス樹脂等に代表されるウレタン以外の水性樹脂を含むことができる。

【0040】又、本発明の耐湿熱性(耐ボイル・レトルト性)、耐溶剤性、耐ブロッキング性を尚一層向上させるためにアミノ樹脂、エポキシ化合物、アジリジン化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、ポリイソシアネート化合物等の架橋剤を併用しても何ら差し支えない。中でもメラミン架橋剤に代表されるアミノ樹脂またはエポキシ樹脂が、ポットライフ、耐湿熱性、耐溶剤性の点で最も好ましい。

【0041】又、2種類以上の架橋剤を併用、あるいは適量の硬化促進剤を併用することは何ら差し支えない。本発明のプライマーコート剤には更に必要に応じて耐ブロッキング性あるいは耐滑り性を改良するための無機系微粒子(コロイダルシリカ)、濡れ性を改良するためのエタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アニオン系、ノニオン系の炭化水素系あるいはフッ素系の界面活性剤、アセチレングリコール系のレベリング剤「サーフィノール」(エアープロダクツ社製)、あるいはBYK-348、346、345、341(BYK-Chemie GmbH製)に代表されるポリアルキレングリコール変性ポリシロキサンを併用しても差し支えない。特にアセチレングリコール系レベリング剤が好ましい。又、更に帯電防止剤等の助剤を配合して実用

に供されても何ら差し支えない。

【0042】かくして本発明により得られるプライマーコート剤は、任意の樹脂濃度、好ましくは0.1~20重量%に調整される。従来公知の塗工法等によりプラスチックフィルム上に塗布される。塗工法としては、例えばグラビアコート法、ロッドコート法、スプレーコート法、エアナイフコート法、ロールコート法等が挙げられる。この場合、プラスチックフィルムとして予め二軸延伸されたプラスチックフィルムを使用して塗布しても良いが、本発明の効果を更に高めるために、プラスチックフィルムの二軸延伸工程中、すなわち二軸延伸処理が完結する前に塗布するのが好ましい。

【0043】本発明のプライマーコート剤は、基材としてプラスチックを好ましく用いることができるが、その他、金属(アルミ、鉄、銅)、ガラス、紙、木材等の基材を使用することができる。

【0044】プラスチックとしては、例えば塩化ビニル樹脂、ポリアミド系樹脂(ナイロン)、ポリオレフィン樹脂(ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂)、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、エチレン・酢酸ビニル系共重合体、エチレン・ビニルアルコール系共重合体などが挙げられ、特にポリエステル樹脂およびポリアミド系樹脂に適する。ポリエステル樹脂としては、ポリアルキレンテレフタレートを主成分とした例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のフィルム、シート、成型物が挙げられ、またこれらに他の芳香族ジカルボン酸、例えばイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等を共重合したもの、或いはそれらの混合物のフィルム、シート、成型物等も含まれる。また本発明におけるポリアミド系樹脂としては、ナイロン6(ポリカプラミド)、ナイロン66(ポリヘキサメチレンアジパミド)、ナイロン610(ポリヘキサメチレンセバカミド)、ナイロン11(ポリウンデカナミド)、ナイロン12(ポリラウラミド)、メタキシリレンジアミン系ナイロン及びこれらの共重合体、変性物、及び混合物のフィルム、シート、成型物等も含まれる。

【0045】また表面処理を行っていないプラスチックに対しても有効なプライマーコート剤となり得るが、本発明のプライマーコート剤をプライマーコーティングによる効果を更に高めるために、予めコロナ処理、アルカリ処理等の物理的及び化学的処理されたプラスチックに対して使用することは何ら差し支えない。

【0046】この様にしてなる本発明のプライマーコート剤はプラスチックフィルム等の上に塗布され乾燥、熱処理、必要に応じて塗工フィルムを延伸することにより、表面ブロッキング性が極めて少なく、且つ透明で均一な皮膜を形成し、しかもプラスチックフィルム並びにプライマー層上に被覆される各種被着体との接着性にも

優れ、更に耐湿熱性（耐ボイル・レトルト性）、耐溶剤性に優れるという特徴を有しており電気絶縁材料、製図材料、感光材料、電子写真材料、磁気記録材料、包装材料等の用途に使用されるプラスチックフィルムへのプライマーコート剤として極めて優れた性能を具備している。

【0047】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明するが、文中「部」及び「%」は特に断りのない限り重量基準とする。また、本発明はこれに限定されるものではない。

【0048】尚、本発明のプライマーコート剤の各物性の評価方法を次に示す。

#### ①フィルムの皮膜物性

プライマーコート剤をガラス板上に流延し常温で24時間乾燥し、その後150℃で10分間熱処理し、50μmのフィルムを得、このフィルムを5mm幅の短冊状に裁断した試片を引張試験機（23℃：オリエンテック社製テンシロンRTA-100、80℃：オリエンテック社製テンシロンRTM-100）により300mm/20

分の速度で測定を行った。

#### ②プライマー処理フィルムの作成

厚さ12μmの二軸延伸PETフィルム上に乾燥時の膜厚が約0.3μmとなるようにプライマーコート剤水溶液を塗布して、150℃で5分間熱処理を行いプライマー処理PETフィルムを得た。

#### ③PETフィルムに対する密着性

上記②で得られたプライマー処理フィルムをニチバン（株）製の24mm幅の粘着テープによる剥離試験を行い、5段階評価で示した。

【0049】

1・・・接着力は非常に弱く、完全に剥離する。

2・・・50%以上剥離する。

- ・「クリスボン4216」（大日本インキ化学工業（株）製ポリエステル系ウレタン樹脂）225部
- ・「ビニライトVAGH」（米国ユニオン・カーバイド社製塩ビ-酢ビ共重合体）40部
- ・シクロヘキサノン/メチルエチルケトン=1/1（重量比）からなる混合溶剤435部
- ・γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末350部
- ・カーボン・ブラック12部
- ・「バーノックD-750」（大日本インキ化学工業（株）製低分子量ポリイソシアネート）15部
- ・潤滑剤7部

#### ⑦インキに対する接着性

下記グラビアインキを磁性塗料の代わりに用いた以外は

上記⑥と同様に行った。

【0054】

- ・「CLS-709白」（大日本インキ化学工業（株）製セロファン印刷用グラビアインキ）50部
- ・トルエン/酢酸エチル/メチルエチルケトン=1/1/1（重量比）からなる混合溶剤100部

3・・・10～50%剥離する。

【0050】4・・・接着力はかなり強く、10%未満しか剥離しない。

5・・・接着力は非常に強く、全く剥離しない。

#### ④耐ブロッキング性

上記②で得られたプライマー処理フィルム同士を貼り合わせ、100g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて40℃、65%RHなる雰囲気中に24時間放置した後、該フィルムを剥がした時の粘着性を次の3段階評価で示した。

【0051】

○・・・全く粘着性が無く、造作なく剥離できる

△・・・粘着性は多少あるが、塗布面には変化がない

×・・・何れかの塗布面に粘着による表面欠陥が生じている

#### ⑤耐溶剤性

上記②で得られたプライマー処理フィルムの塗布層を酢酸エチルをしみ込ませた綿棒にてラビングを行い、塗布層が脱落して基材層が現れるまでのラビングした回数を5段階評価で示した。

【0052】1・・・10回未満

2・・・10回以上20回未満

3・・・20回以上30回未満

4・・・30回以上40回未満

5・・・50回以上

#### ⑥磁性塗膜に対する接着性

上記②で得られたプライマー処理フィルム上に下記組成の磁性塗料を、乾燥時の膜厚が約10μmとなるように、バーコーターで塗布して80℃で乾燥せしめ、更に60℃で1日エージングした後、ニチバン製粘着テープによる剥離試験を行い、⑥に定義された5段階の評価によって示した。

【0053】

## ⑧ゼラチン膜に対する接着性

2%ゼラチン水溶液を磁性塗料の代わりに用いた以外は、上記⑥と同様に行った。

## ⑨ラミネートフィルムの接着性

②で得られたプライマー処理フィルムを市販のドライラミ用接着剤にてドライラミネート法によりCPPフィルムと貼り合わせた後、40℃で3日間エージングを行った。この得られた積層体を幅15mmの短冊状に裁断し、(A)95~100℃の熱水中に30分間浸漬した(ボイル処理1)、(B)95~100℃の熱水中に2時間浸漬した(ボイル処理2)、(C)120℃の高圧水中に30分間浸漬した(レトルト処理)を行った。

【0055】上記処理後の試料の端部の一部を剥離し、剥離試験機により300mm/分の速度でT型剥離を行った。それぞれの条件での接着強度を表-5に示す。

＜ポリエステルポリオール調整＞温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応容器中で窒素ガスを導入しながら、テレフタル酸830部、イソフタル酸830部、1,6-ヘキサンジオール685部、ネオペンチルグリ

表-1

ポリエステルポリオール (部)	A	B	C	D	E
テレフタル酸	830	498	166	166	
イソフタル酸	830	830	830	830	332
アジピン酸			584	584	1168
セバシン酸		404			
1,6-ヘキサンジオール	685	687		688	679
1,4-ブタンジオール			516		
ネオペンチルグリコール	604	606	597	448	599
2,2'-ジメチロールプロピオン酸				190	
ジカルボン酸 (モル比) 芳香族/脂肪族	10/0	8/2	6/4	6/4	2/8
環状化合物含有量 (重量%)	51.7	40.2	34.4	31.5	11.1
水酸基価	55.9	56.0	55.8	56.1	56.0
酸価	0.2	0.3	0.3	31.7	0.1
平均分子量	2000	2000	2000	2000	2000

コール604部及びジブチル錫オキサイド0.5部を仕込み180~230℃で酸価が1以下になるまで230℃で15時間重縮合反応を行い、水酸基価55.9、酸価0.2のポリエステルポリオールAを得た。同様にしてポリエステルポリオールB、C、Eを得た。

【0056】また、温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応容器中で窒素ガスを導入しながら、テレフタル酸166部、イソフタル酸830部、1,6-ヘキサンジオール688部、ネオペンチルグリコール448部及びジブチル錫オキサイド0.5部を仕込み180~230℃で5時間エステル化した後、酸価が1以下になるまで230℃で6時間重縮合反応を行った。次いで120℃まで冷却しアジピン酸584部、2,2'-ジメチロールプロピオン酸190部を加え、再び170℃に昇温しこの温度で20時間反応させ、酸価31.7、水酸基価56.1のペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールDを得た。(表-1参照)

【0057】

【表1】

## 実施例 1

ポリエステルポリオールA1000部を減圧下100℃で脱水し、その後80℃まで冷却後、メチルエチルケト

ン883部を加え十分攪拌溶解し、2,2'-ジメチロールプロピオン酸80部を加え、次いでイソホロンジソシアネート244部を加えて70℃で8時間反応させ



た。反応終了後、40℃まで冷却し、トリエチルアミン 60部加えて中和した後、水4700部を加えて水溶化した。得られた透明な反応生成物を減圧下、40～60℃にてメチルエチルケトンを除去した後、水を加えて濃度調節を行い不揮発分25%の安定な透明コロイド状水分散体を得た。この水分散体100部に対して、ベッカミンAPM（大日本インキ化学工業（株）製メラミン樹脂）5部を加えたものをプライマーコート剤とし、該プライマーコート剤の抗張力、及び破断伸度を測定した。更に該プライマーコート剤を厚さ12μmの二軸延伸PETフィルム上に乾燥時の膜厚が約0.3μmとなるように該プライマーコート剤を塗布して、150℃で5分熱処理を行いプライマー処理PETフィルムを得た。該プライマー処理PETフィルムを用いてPET密着性、耐ブロッキング性、耐溶剤性のテストを行った結果、何れも良好な物性が得られた。また該プライマー処理PETフィルムに磁性塗料、セロファンインキ、ゼラチン水溶液を塗布して乾燥せしめた後、粘着テープによる剥離試験を行った結果、被接着層及びプライマー層の何れもがPETフィルムから剥離されることなく優れた接着性を有することが認められた（表-4）。更にボイル処理、あるいはレトルト処理後のラミネートフィルムの接着物性においても優れた接着性能を保持していることが確認された（表-5）。

#### 【0058】実施例2～5、比較例1～6

実施例1と同様な方法で表-1に示す各種ポリエステルポリオールを使用して実施例2～5、比較例1～6の水溶性ポリエステルポリウレタン樹脂を得た。尚、実施例5ではポリエステルポリオール中にカルボキシル基を含むため2, 2'-ジメチロールプロピオン酸を使用せずにウレタン化を行った。これらの各水分散体100部に対して、ベッカミンAPM（大日本インキ化学工業（株）製メラミン樹脂）5部を加えたものをプライマーコート剤とし、実施例1と同様に抗張力及び破断伸度、更に各種物性の評価を行った（表-2, 3, 4, 5）。

#### 【0059】実施例6

実施例2で得られた水分散体100部に対して、メラミン樹脂の代わりにディックファイン EM-60（大日本インキ化学工業（株）製水分散型エポキシ樹脂）3部

を用いた以外は実施例2と同様である。

【0060】

【表2】

<表-2>

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
ポリエステルポリオール (部)	A	1000					実施例2に同じ
	B		1000	1000			
	C				1000		
	D					1000	
	E						
DMPA *1)	(部)	80	120	100	80		
1,4-ブタンジオール				50	50	50	
1,4-ジクロロベンゼンメタノール							
4,4'-ジクロロベンジジンジアネート	(部)					277	
ヘキサメチレンジシアネート							
トリメチレンジシアネート		244					
トリレンジシアネート			243	314	288		
環状化合物含有量(重量%)		57.5	47.3	48.9	44.6	44.6	
COOH(重量%)		2.0	3.0	2.3	1.9	1.9	
架橋剤		APM	APM	APM	APM	APM	EM60
23℃:皮膜物性							
抗張力(kgf/cm <sup>2</sup> )		550	450	490	400	380	380
伸度(%)		230	500	450	500	450	450
80℃:皮膜物性							
抗張力(kgf/cm <sup>2</sup> )		170	90	110	80	100	200
伸度(%)		400	800	500	1200	900	400
PET接着性		5	5	5	5	5	5
耐ブロッキング性		○	○	○	○	○	○
耐溶剤性		5	5	5	5	5	5

\*1) DMPA: 2, 2'-ジメチロールプロピオン酸

【0061】

【表3】

&lt;表-3&gt;

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
・ネリスチルネリオール (部)	A	1000					
	B			1000			
	C		1000		1000	1000	
	D						
	E						1000
・DMPA * 1)	(部)	120	120	500	100	100	100
・1,4-ブタンジオール					50		150
・1,4-シクロヘキサジメタノール		240	240			50	
・4,4'-ジシクロヘキシル(部) メタンジイソシアネート							
・ヘキサメチレンジイソシアネート					303	142	
・イソホリジイソシアネート		680	680			168	647
・トリレンジイソシアネート				736			
環状化合物 含有量(重量%)		70.5	62.0	50.9	23.7	38.4	40.0
COOH (重量%)		2.0	2.0	7.5	2.3	2.3	1.8
架橋剤		APM	APM	APM	APM	APM	APM
23℃:皮膜物性							
抗張力(kgf/cm <sup>2</sup> )		550	450	540	150	200	200
伸度(%)		50	160	300	500	430	450
80℃:皮膜物性							
抗張力(kgf/cm <sup>2</sup> )		240	230	300	10	20	50
伸度(%)		580	600	550	100	250	300
PET接着性		5	5	5	4	4	2
耐ブロッキング性		○	○	○	△	○	△
耐溶剤性		5	5	5	3	4	2

\* 1) DMPA: 2, 2'-ジメチロールプロピオン酸  
[0062]

【表4】

表-4

	磁性塗料	ヒロファン/ナ	ゼラチン
実施例 1	5	5	5
実施例 2	5	5	5
実施例 3	5	5	5
実施例 4	5	5	5
実施例 5	5	5	5
実施例 6	5	5	5
比較例 1	5	5	5
比較例 2	5	5	5
比較例 3	3	3	3
比較例 4	5	5	5
比較例 5	5	5	5
比較例 6	2	2	2

【0063】

【表5】

表-5

	常 態	ボイル処理1	ボイル処理2	レトルト処理
実施例 1	剥離できず	剥離できず	剥離できず	350
実施例 2	剥離できず	剥離できず	剥離できず	400
実施例 3	剥離できず	剥離できず	剥離できず	450
実施例 4	剥離できず	剥離できず	剥離できず	340
実施例 5	剥離できず	剥離できず	剥離できず	300
実施例 6	剥離できず	剥離できず	剥離できず	390
比較例 1	剥離できず	100	60	30
比較例 2	剥離できず	150	90	50
比較例 3	剥離できず	70	30	0
比較例 4	剥離できず	90	50	20
比較例 5	剥離できず	110	70	35
比較例 6	剥離できず	65	20	0

単位 (gf/15mm幅)

比較例 1 では、環状化合物の含有量が多いため、樹脂の可撓性が低下し柔軟性に乏しくなる。そのためプライマー層と被接着剤層の間で剥離が起こり易くなり、高温・高温のような厳しい条件下では充分な接着性が得られない。

【0064】比較例 2 では、樹脂の柔軟性が不十分である。そのためプライマー層と被接着剤層の間で剥離が起こり易くなり、高温・高温のような厳しい条件下では充分な接着性が得られない。

【0065】比較例 3 では、カルボキシル基の含有量が多いため、耐水性が低下し、特に高温高湿の条件下では充分な接着性が得られない。比較例 4 では、環状化合物の含有量が少ないため、耐溶剤性及び耐ブロッキング性が充分ではなく、更に高温域での樹脂の凝集エネルギーも低下しているため、高温・高温下での充分な接着性が

得られない。

【0066】比較例 5 では、高温域での樹脂の凝集エネルギーが低いため、高温・高湿下での充分な接着性が得られない。比較例 6 では、ポリエステルポリオール中の芳香族酸の含有量が低いため、とりわけPETに対する密着性、耐溶剤性、及び耐ブロッキング性が充分ではなく、プライマー層と基材（とりわけPET）の間で剥離が起こり易くなり、高温・高湿のような厳しい条件下では充分な接着性が得られない。

【0067】

【発明の効果】本発明のプライマーコート剤は何れも優れた物性、すなわち易接着性の他に耐湿熱性（耐ボイル・レトルト性）及び耐溶剤性を有しており、食品包装用フィルム、装飾用材料、金属蒸着フィルムなどの用途に利用され、特に加熱による殺菌処理が行われる食品包装用フィルムに好適に用いられる。

## フロントページの続き

Fターム(参考) 4D075 CA08 CA12 CA17 CA38 CA40  
CA44 DA04 DB48 DB53 EA35  
EA41 EB35 EB38 EB52  
4F006 AA01 AA02 AA12 AA13 AA15  
AA17 AA19 AA22 AA35 AA37  
AA38 AB37 BA01 BA04 BA16  
4J038 DG111 DG271 DG281 GA06  
NA04 NA12 NA14 PA14 PC08  
4J040 MA02 MA05 MA08 MA09 MA10  
MB03 PA13